

10/533823

JP03/14053

04.11.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

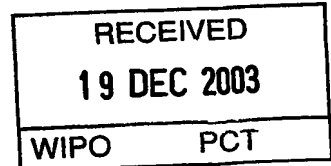
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2002-323831

[ST. 10/C]: [JP2002-323831]

出願人  
Applicant(s): サステイナブル・テクノロジー株式会社

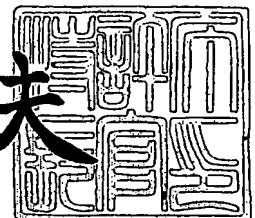


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3101173

【書類名】 特許願  
【整理番号】 WP242S  
【提出日】 平成14年11月 7日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 C08C 17/23  
C23C 28/04  
C08J 7/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木五丁目 3 8 番 6 号 オリーブビル 1  
階 サスティナブル・テクノロジー株式会社内

【氏名】 緒方 四郎

## 【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県藤津郡嬉野町大字岩屋川内甲 4 2 5 - 2 サステ  
ィナブル・テクノロジー株式会社 佐賀研究所内

【氏名】 松井 義光

## 【特許出願人】

【識別番号】 501016054

【氏名又は名称】 サスティナブル・テクノロジー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100108741

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 順之

【電話番号】 03(3226)5975

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048563

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101550

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 劣化防止性能に優れた水液及び構造体、並びにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有することを特徴とする劣化防止性能に優れた水液。

【請求項2】 ペルオキシ基を持つチタン酸化物微細粒子がアモルファス型である請求項1に記載の劣化防止性能に優れた水液。

【請求項3】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の金属化合物の少なくともいずれか1つが存在する状態で、4価チタンの塩溶液と塩基性溶液とを反応させてチタン及び該金属の水酸化物を形成し、その後この水酸化物を酸化剤でペルオキシ化することを特徴とする該金属化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有する劣化防止性能に優れた水液の製造方法。

【請求項4】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子を含有する被膜を持つことを特徴とする劣化防止性能に優れた有機材料構造体。

【請求項5】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子を含有する被膜を有することを特徴とする劣化防止性能に優れた有機材料層を持つ構造体。

【請求項6】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子と、有機染料又は顔料とを含有する被膜を有することを特徴とする劣化防止性能に優れた有機材料層を持つ構造体。

【請求項7】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子を含有することを特徴とする劣化防止性能に優れた有機材料構造体。

【請求項8】 光触媒性被膜と有機材料基体又は有機材料層との間に、銅、

マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子を含有する被膜を有することを特徴とする劣化防止性能に優れた構造体。

【請求項9】 チタン酸化物微細粒子がアモルファス型及び／又はアナターゼ型である請求項4ないし8のいずれか1項に記載の構造体。

【請求項10】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有する劣化防止性能に優れた水液により有機材料表面に被膜を形成することを特徴とする劣化防止性能に優れた有機材料構造体の製造方法。

【請求項11】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有する劣化防止性能に優れた水液を有機材料中に混入し成形することを特徴とする劣化防止性能に優れた有機材料構造体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機材料に対する劣化防止性能に優れた水液、及びその水液により形成された被膜を有する構造体又は該水液成分を分散した構造体、並びにそれらの製造方法に関する。より詳しくは、樹脂あるいは有機染料等の有機材料が太陽光等により変色あるいは退色することを抑制あるいは低減させることができる有機材料に対する劣化防止性能に優れた水液、及びその水液により形成された被膜を有する構造体又は該水液成分を分散した構造体、並びにそれらの製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

チタン含有物質を、板ガラス、板状セラミックあるいはタイルなどの各種建材等の各種材料表面に塗布して酸化チタン（チタニア）からなる光触媒被膜を形成し、その光触媒性能により発現する防汚、抗菌、ガス分解、有害有機物分解等の各種機能を発現させることが従前から行なわれている。その酸化チタン被膜の形

成方法については、酸化チタンの微粒子を含有した分散液あるいはチタン化合物溶液を基体表面に塗布し、塗布した後に乾燥あるいは更に必要に応じ低温焼成する等の方法が知られている。

#### 【0003】

特に光触媒性能を発現させるために使用するチタン酸化物としては、アナターゼ型あるいはルチル型酸化チタン等の二酸化チタンのみでなく、ペルオキシ基を有する酸化チタン、すなわち過酸化チタンも利用できることが知られている。その過酸化チタンについては、アナターゼ型のもののみが触媒性能を有することも知られている（特開平9-124865号公報）。

#### 【0004】

そのアナターゼ型過酸化チタンは、前記したとおり光触媒性能を有することから各種構造体の基体表面に被膜を形成し光触媒膜として利用することも前記公報に記載されている。アモルファス型のものについては、光触媒性能はないが結合性能が優れており、光触媒被膜を形成する際の光触媒粒子のバインダーとして利用することが提案されている（特開平9-262481号公報）。

#### 【0005】

アナターゼ型過酸化チタンによって形成された被膜は、前述のように光触媒性能を有するが、導電性能は十分ではなく、電磁波シールドあるいは帯電防止などとして利用するには満足し難いものであった。そのため、本発明者は、光触媒性能と、電磁波シールドあるいは帯電防止等に有益な導電性とを有する被膜をより簡便に形成できる過酸化チタン含有水液を開発し、既に特許出願した（特願2001-4506、特願2001-250468）。

#### 【0006】

また、この過酸化チタン含有水液に関しては、高機能性と施工簡便性とを有するものの、ガラス、樹脂シートあるいは金属板等に実用性のある光触媒性能を持つ被膜を形成するには、硬度が充分なものとは言い難く、その点に着目し、高硬度の光触媒被膜を形成できる被膜形成液の技術も開発し既に特許出願した（特願2002-11493）。さらに、鏡あるいは車内ガラス面に発生する曇りを防止できる光触媒性能を有し、かつ光触媒非励起状態において超親水性の被膜を形

成できる過酸化チタン含有水液も開発し既に特許出願した（特願 2002-51056）。

#### 【0007】

そして、本発明者が開発したこれらの水液には、光触媒性の過酸化チタン以外に、銅、錫、鉄、亜鉛、インジウム、銀、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、ケイ素あるいはセレン等の各種金属化合物がいずれも含有されており、かつ光触媒性能を有することから、樹脂あるいは有機染料等の有機材料に使用した場合にはそれらが太陽光等により変色あるいは退色する等の劣化が発生することは回避できなかった。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このように銅、錫、鉄、亜鉛、インジウム、銀、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、ケイ素あるいはセレン等の各種金属化合物が同伴（ドーパ）されている光触媒性の過酸化チタン含有水液に関し、本発明者は、鋭意研究開発を行っており、その過程において意外にも特定の金属化合物を同伴する過酸化チタン含有水液が樹脂あるいは有機染料等の有機材料に使用した場合に太陽光等により変色あるいは退色する等の性能劣化や光触媒酸化分解を回避できることをこの度発見した。

#### 【0009】

本発明はこの新規な知見に基づいて開発されたものであり、したがって、本発明は、樹脂あるいは有機染料等の有機材料に使用した場合に太陽光あるいは電磁波発生装置発光等の紫外線あるいは可視光線の有機化合物の分子結合を解離するエネルギーによって生ずる変色あるいは退色等の性能劣化や光触媒酸化分解を回避できる、過酸化チタン含有水液及び構造体等の技術を提供することを発明の解決すべき課題とするものである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するために、劣化防止性能に優れた水液、有機材料構造体及び有機材料層を持つ構造体、並びにそれらの製造方法等を提供するもの

であり、そのうちの劣化防止性能に優れた水液は、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有することを特徴とするものである。

#### 【0011】

この劣化防止性能に優れた有機材料構造体は、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子を含有する被膜を持つことを特徴とするもの、あるいは銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子を含有（分散）することを特徴とするものである。

#### 【0012】

さらに、劣化防止性能に優れた有機材料層を持つ構造体には、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子を含有する被膜を有することを特徴とするものがあり、あるいは銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたチタン酸化物微細粒子と、有機染料又は顔料とを含有する被膜を有することを特徴とするものがある。

#### 【0013】

また、劣化防止性能に優れた水液の製造方法は、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の金属化合物の少なくともいずれか1つが存在する状態で、4価チタンの塩溶液と塩基性溶液とを反応させてチタン及び該金属の水酸化物を形成し、その後チタンの水酸化物を酸化剤でペルオキシ化することを特徴とするものであり、この水液中のチタン酸化物には、該金属化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされているものである。

#### 【0014】

さらに、劣化防止性能に優れた有機材料構造体の製造方法は、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングされたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有する劣化防止性能に優れた水液により有機材料表面に被膜を形成することを特徴とするもの、あるいは銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーピングさ



れたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有する劣化防止性能に優れた水液を有機材料中に混入し成形することを特徴とするものである。

#### 【0015】

そして、本発明における劣化防止性能に優れた水液においては、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーブされたペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有することを特徴とするものであり、この水液を樹脂あるいは有機染料等の有機材料に使用した場合に太陽光あるいは電磁波発生装置発光等の紫外線あるいは可視光線の有機化合物の分子結合を解離するエネルギーによって生ずる変色あるいは退色等の性能劣化や光触媒酸化分解を回避できるのである。すなわち、該水液を利用することにより、有機染料あるいは顔料が利用されている塗料、印刷物、建材、繊維あるいは有機高分子樹脂製品等の退色あるいは変色による色化粧性の低下を回避することができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、前述したとおり劣化防止性能に優れた水液及び構造体、並びにそれらの製造方法を提供するものであり、以下において、それらに関し詳述するが、本発明は発明の実施の形態の記載によって何等限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。

#### 【0017】

本発明の劣化防止性能に優れた水液は、ペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有し、かつ銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つを共存するものである。その水液は、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の金属化合物の少なくともいずれか1つが存在する状態で、4価チタンの塩溶液と塩基性溶液とを反応させて、チタン及び該金属の水酸化物を形成し、その後チタンの水酸化物を酸化剤でペルオキシ化することにより調製されるものである。なお、その水液に含有されるペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子は、アモルファス型及びアナターゼ型のいずれでもよいし、両者が混在するものでもよい。

#### 【0018】

この調製方法に関し図1に基づいて更に説明する。4塩化チタン等の4価チタンの塩溶液と、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つを含有する溶液とを混合し、その後アンモニア水等の塩基性溶液とを反応させて銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の水酸化物が（ドーブされた）共存するチタンの水酸化物を形成し、その後この水酸化物を過酸化水素等の酸化剤でペルオキシ化することにより本発明の劣化防止性能に優れた水液は調製される。

#### 【0019】

また、その水液は、4塩化チタン等の4価チタンの塩溶液にアンモニア水等の塩基性溶液とを混合して反応させる際に同時に銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つを含有する溶液を混合することにより、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の水酸化物が共存するチタンの水酸化物を形成し、その後この水酸化物を酸化剤でペルオキシ化することによっても調製される。この酸化剤によるペルオキシ化では、過酸化チタンはアモルファス型となっているが、これが本発明の水液として使用できることは勿論である。また、これを加熱するとチタンはアナターゼ型に転換するが、これも本発明の水液として使用できることは勿論である。

#### 【0020】

4塩化チタン等の4価チタンの塩溶液と共存させる、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の各化合物としては、それぞれ以下のものが例示できる。

Ni化合物： $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiCl}_2$

Co化合物： $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{CoCl}_2$

Cu化合物： $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Mn化合物： $\text{MnNO}_3$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{MnCl}_2$

Fe化合物： $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeCl}_3$

#### 【0021】

その水液中の過酸化チタン濃度（共存する銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物を含む合計量）は、0.05～15wt%がよく、好ましくは0

． 1～5 w t %がよい。また、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の各金属化合物の含有量については、チタンと前記金属成分とのモル比で、1：0．01～1：0．5がよく、好ましくは1：0．03～1：0．1がよい。

#### 【0022】

さらに続けて、本発明の劣化防止性能に優れた水液の製造方法について詳述する。4塩化チタン等の4価チタンの塩溶液とアンモニア水等の塩基性溶液とを、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の金属化合物の少なくともいずれか1つが共存する状態で混合し、4価のチタン塩と塩基性溶液とを反応させて、該金属の水酸化物及びチタンの水酸化物を生成させる。

#### 【0023】

その際の反応液の濃度及び温度については、特に限定されるわけではないが、希薄溶液及び常温で実施するのが好ましい。この反応は中和反応であり、酸性から中性、すなわちpH7に調整することが望ましい。このようにして得られた水酸化物を純水で洗浄した後過酸化水素水でペルオキシ化すれば、アモルファス型のペルオキシ基を持つチタン酸化物微細粒子を含有する水液、すなわち本発明の劣化防止性能に優れたペルオキシ基を持つチタン酸化物を含有する水液を製造できる。

#### 【0024】

そのペルオキシ化する際の酸化剤としては、過酸化水素が望ましく、その濃度は特に制限されることはないが、30～40%のものがよい。なお、酸化剤については、過酸化水素に制限されるものではなく、前述したとおりチタンのペルオキシ化物、すなわち過酸化チタンが形成できるものであれば各種のものが使用できる。前記のように水酸化チタンと過酸化水素とを混合することによりペルオキシ化反応が次第に進行し、アモルファス型過酸化チタンの分散液が形成される。その酸化に先だっては冷却するのが好ましい。その際の冷却は水酸化チタンが1～5℃になるように行うのが好ましい。

#### 【0025】

本発明の水液の製造に使用する4価のチタン塩としては、アンモニア水、苛性ソーダ溶液等の塩基性溶液と反応させた際にオルトチタン酸 ( $\text{H}_4\text{TiO}_4$ ) とも

呼称される水酸化チタンのゲルを形成できるものであれば各種のチタン化合物が使用でき、それには、例えば4塩化チタン、硫酸チタン、硝酸チタンあるいは燐酸チタン等のチタンの水溶性無機酸塩がある。それ以外にも蓚酸チタン等の水溶性有機酸塩も例示できる。なお、これらの各種チタン化合物の中では、水溶性に特に優れ、かつ製造された被膜形成水液中にチタン化合物中のチタン以外の成分が残留しない点で4塩化チタンが好ましい。

#### 【0026】

また、これらの4価チタンの塩溶液と反応させる塩基性溶液は、4価チタンの塩溶液と反応して水酸化チタンのゲルを形成できるものであれば、各種のものが使用可能であり、それには例えばアンモニア水、苛性ソーダ水溶液、炭酸ソーダ水溶液あるいは苛性カリ水溶液等が例示できるが、アンモニア水が好ましい。その後形成された水酸化チタンを酸化する酸化剤としては、酸化後ペルオキシ化物が形成できるものであれば各種の酸化剤が制限なく使用できるが、製造された被膜形成液中に、金属イオンあるいは酸イオン等の残留物の生じない過酸化水素が望ましい

#### 【0027】

4価チタンの塩溶液及び塩基性溶液の両溶液の濃度については、反応時の濃度が、水酸化チタンのゲルが形成できる範囲であれば特に制限されるものではないものの比較的希薄な溶液がよい。具体的には、4価チタン塩溶液は5～0.01wt%がよく、好ましくは0.9～0.3wt%がよい。

また、塩基性溶液は10～0.01wt%がよく、好ましくは1.0～0.1wt%がよい。特に塩基性溶液にアンモニアを使用した場合の濃度は、前記した範囲の10～0.01wt%がよく、好ましくは1.0～0.1wt%がよい。

#### 【0028】

本発明の有機材料構造体は、表面に銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つがドーブされたチタン酸化物微細粒子を含有する被膜を有するものかあるいは該粒子を内部に分散して有するものである。前者は劣化防止性能に優れた水液を用いて有機材料基体表面に積層又は浸透するこ

とにより作製できる。後者は劣化防止性能に優れた水液を有機材料中に分散した後、所望の形状に成形することにより作製できる。なお、これらの構造について図示すると図 2 に示す通りである。

#### 【 0 0 2 9 】

そして、本発明の水液は、以下のとおりの形態で利用することにより有機染料あるいは顔料の退色あるいは変色を抑制できる。

- ①有機染料あるいは顔料と混合して基体表面に被膜を形成する。
- ②基体表面に本発明の水液の被膜（以下、劣化防止被膜という）を形成し、その表面に有機染料又は顔料の被膜を形成する。
- ③基体表面に 2 種類の劣化防止被膜を形成し、その表面に有機染料又は顔料の被膜を形成する。
- ④基体表面に有機染料又は顔料の被膜を形成し、その表面に 1 種又は 2 種類の劣化防止被膜を形成する。
- ⑤基体表面に本発明の 2 種類の水液を含有する被膜を形成し、その表面に有機染料又は顔料の被膜を形成する。

なお、これら態様について図示すると図 3 の通りである。

#### 【 0 0 3 0 】

また、本発明の水液は、以下のとおりの形態で利用することにより、基体に光触媒性能被膜を形成した場合においても、有機材料基体又はそれに形成された有機染料又は顔料の被膜の退色あるいは変色等の劣化を回避又は抑制できる。

- ①有機材料基体表面に劣化防止被膜を積層形成し、その表面に光触媒性能被膜を形成する。
- ②有機材料基体表面に劣化防止被膜を浸透形成し、その表面に光触媒性能被膜を形成する。
- ③基体表面に有機染料又は顔料の被膜を形成し、その表面に劣化防止被膜を積層形成した後、更にその表面に光触媒性能被膜を形成する。これらの態様について図示すると図 4 の通りである。

以上のとおりであるから、これらの態様においては、劣化防止被膜は、いずれも光触媒性能被膜と、有機材料基体表面、又は有機染料もしくは顔料の被膜との

中間に形成されている。

### 【0031】

本発明において、劣化防止被膜を形成するには、その積層手段は特に制限されることはなく、例えばロールコート、グラビアコート、蒸着、スピンコート、ディップコート、バーコート、吹付コート等が例示できる。また、浸透形成する場合には、吹付コートあるいはディップコート等が例示できる。被膜形成後は加熱乾燥するのがよく、その温度は60～200℃がよい。加熱手段についても特に制限されることはなく、例えば恒温乾燥機あるいは電磁ヒーター等が例示できる。形成される被膜の厚さについては、乾燥処理後の厚さで0.01～0.5  $\mu\text{m}$  がよく、好ましくは0.1～0.2  $\mu\text{m}$  がよい。

### 【0032】

本発明の水液を使用して被膜を形成する対象物としては、太陽光あるいは電磁波発生装置発光等の紫外線あるいは可視光線により退色あるいは変色されるものであれば、特に制限されることなく、それには、色塗装表面、外装着色化粧料、あるいは有機高分子樹脂等が例示できる。

### 【0033】

#### 【実施例】

以下において、本発明の劣化防止性能に優れた水液を製造する実施例、及び同性能に優れた構造体を製造する実施例を記載する。また、これら実施例及び比較例を用いて退色あるいは変色性能評価試験を行い、その結果を記載するが、本発明はこれらの実施例及び評価試験結果によって何等限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。

### 【0034】

#### 【実施例1】

以下において、本発明の劣化防止性能に優れた水液を製造する実施例を示す。

#### 【実施例1-1】

純水500mlに97%  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (日本化学産業(株)製) 0.463gを完全に溶かした溶液に、更に50%四塩化チタン溶液(住友シチックス(株)製) 10gを添加し純水を加え1000mlにした溶液を準備する。これに

25%アンモニア水（高杉製薬(株)製）を10倍希釈したアンモニア水を滴下してpH7.0に調整して水酸化銅と水酸化チタンとの混合物を沈殿させた。

#### 【0035】

この沈殿物を純水で上澄み液中の導電率が0.8mS/m以下になるよう洗浄を継続し、導電率が0.8mS/mになったところで洗浄を終了すると、0.81wt%濃度の水酸化物の含有液が340g作製された。次いで、この含有液を1～5℃に冷却しながら35%過酸化水素（タイキ薬品工業(株)製）を25g添加し16時間攪拌すると緑色の透明な銅がドーブされた0.90wt%濃度のアモルファス型過酸化チタンの分散液365gが得られた。これを純水で希釈して0.85wt%の銅がドーブされたアモルファス型過酸化チタン分散液385gを調製した。

#### 【0036】

##### [実施例1-2]

純水500mlに $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （日本化学産業(株)製）0.594gを完全に溶かした溶液に、更に50%四塩化チタン溶液（住友シチックス(株)製）10gを添加し純水を加え1000mlにした溶液を準備する。これに25%アンモニア水（高杉製薬(株)製）を10倍希釈したアンモニア水を滴下してpH7.0に調整して水酸化ニッケルと水酸化チタンとの混合物を沈殿させた。

#### 【0037】

この沈殿物を純水で上澄み液中の導電率が0.8mS/m以下になるよう洗浄を継続し、導電率が0.65mS/mになったところで洗浄を終了すると、0.77wt%濃度の水酸化物の含有液が343g作製された。次いで、この含有液を1～5℃に冷却しながら35%過酸化水素（タイキ薬品工業(株)製）を25g添加し16時間攪拌すると淡黄色の透明なニッケルがドーブされた0.87wt%濃度のアモルファス型過酸化チタンの分散液374gが得られた。これを純水で希釈して0.85wt%のニッケルがドーブされたアモルファス型過酸化チタンの分散液381gを調製した。

#### 【0038】

##### [実施例1-3]

純水 500 ml に  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (関東化学(株)製) 0.626 g を完全に溶かした溶液に、更に 50% 四塩化チタン溶液 (住友シチックス(株)製) 10 g を添加し純水を加え 1000 ml にした溶液を準備する。これに 25% アンモニア水 (高杉製薬(株)製) を 10 倍希釈したアンモニア水を滴下して pH 7.0 に調整して水酸化コバルトと水酸化チタンとの混合物を沈殿させた。

#### 【0039】

この沈殿物を純水で上澄み液中の導電率が 0.8 mS/m 以下になるよう洗浄を継続し、導電率が 0.68 mS/m になったところで洗浄を終了すると、0.72 wt% 濃度の水酸化物の含有液が 341 g 作製された。次いで、この含有液を 1~5℃ に冷却しながら 35% 過酸化水素 (タイキ薬品工業(株)製) を 25 g 添加し 16 時間攪拌すると暗緑色の半透明なコバルトがドーブされた 0.85 wt% のアモルファス型過酸化チタンの分散液 364 g が得られた。

#### 【0040】

##### [実施例 1-4]

純水 500 ml に  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (小宗化学薬品(株)製) 0.521 g を完全に溶かした溶液に、更に 50% 四塩化チタン溶液 (住友シチックス(株)製) 10 g を添加し純水を加え 1000 ml にした溶液を準備する。これに 25% アンモニア水 (高杉製薬(株)製) を 10 倍希釈したアンモニア水を滴下して pH 7.0 に調整して水酸化マンガンと水酸化チタンとの混合物を沈殿させた。

#### 【0041】

この沈殿物を純水で上澄み液中の導電率が 0.8 mS/m 以下になるよう洗浄を継続し、導電率が 0.65 mS/m になったところで洗浄を終了すると、0.77 wt% 濃度の水酸化物の含有液が 343 g 作製された。次いで、この含有液を 1~5℃ に冷却しながら 35% 過酸化水素 (タイキ薬品工業(株)製) を 25 g 添加し 16 時間攪拌すると黒褐色の半透明なマンガンがドーブされた 0.87 wt% のアモルファス型過酸化チタンの分散液 367 g が得られた。これを純水で希釈して 0.85 wt% のマンガンがドーブされたアモルファス型過酸化チタンの分散液 375 g を調製した。

#### 【0042】



## [実施例 1-5]

純水 500 ml に  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.712 g を完全に溶かした溶液に、更に 50% 四塩化チタン溶液（住友シチックス(株)製）10 g を添加し純水を加え 1000 ml にした溶液を準備する。これに 25% アンモニア水（高杉製薬(株)製）を 10 倍希釈したアンモニア水を滴下して pH 7.0 に調整して水酸化鉄と水酸化チタンとの混合物を沈殿させた。この沈殿物を純水で上澄み液中の導電率が 0.8 mS/m 以下になるよう洗浄を継続し、導電率が 0.744 mS/m になったところで洗浄を終了すると、0.47 wt% 濃度の水酸化物の含有液が 420 g 作製された。

## 【0043】

次いで、この含有液を 1~5℃ に冷却しながら 35% 過酸化水素（タイキ薬品工業(株)製）を 25 g 添加し 16 時間攪拌すると濃黄褐色の透明な鉄がドープされた 0.44 wt% のアモルファス型過酸化チタンの分散液 440 g が得られた。これを限外ろ過濃縮装置で濃縮し、濃度を 0.85 wt% した前記分散液を 220 g 調製した。

## 【0044】

## [実施例 1'-1 ないし実施例 1'-5]

実施例 1-1 ないし実施例 1-5 で調製した各アモルファス型過酸化チタンの分散液を、100℃ にて 5 時間加熱し、対応するアナターゼ型過酸化チタンの分散液を作製し、これを実施例 1'-1 ないし実施例 1'-5 とする。

## 【0045】

## [実施例 2]

70 mm × 150 mm 厚さ 6 mm の市販のポリカーボネート樹脂板（帝人化成(株)製）を準備し、アルコールで表面の汚れを除去し、この基板に実施例 1-1 ないし 1-5 の水液を 0.4 g/100 の塗布量でそれぞれスプレー塗布した。塗布後表面を乾燥した後、恒温乾燥機で 120℃ で 15 分間加熱して実施例 2-1 ないし 2-5 の構造体を作製した。これらの各構造体をサンプル基板 1 ないし 5 とした。なお、比較対照用に 70 mm × 150 mm 厚さ 6 mm の何等被覆の形成されていない市販のポリカーボネート樹脂板（帝人化成(株)製）を準備し、こ

れを対照基板 1 という。

#### 【0046】

##### [評価試験 1]

サンプル基板 1～5 と、対照基板 1 とを、アークカーボン灯によるサンシャインウエザーメーター耐候促進試験装置に入れて紫外線を含む可視光線による樹脂黄変及び基板表面の劣化状態を観測した。試験時間を 1000 時間、2000 時間、及び 3000 時間とした。

#### 【0047】

##### (評価方法及び評価基準)

評価は目視で行った。下記の評価基準に基づいて観測し評価した。

- +++ : 黄変が激しい
- ++ : かなり黄変
- +
- : ほとんど黄変せず

#### 【0048】

##### (試験結果)

この評価試験結果は、表 1 に示す。この結果から有機高分子樹脂であるポリカーボネート樹脂板の紫外線を含む電磁波による樹脂劣化（黄変）に対する耐候性は、サンプル基板 1，4 > サンプル基板 3，5 > サンプル基板 2 の順に低くなることわかる。なお、本発明の水液の被膜が形成されていない対照基板は耐候性が極端に低いこともわかる。また、各金属がドーブされたアモルファス型に代えアナターゼ型過酸化チタン分散液を使用して作製した基板も同様の耐候性を示した。

#### 【0049】

【表1】

	サンプル 基板1	サンプル 基板2	サンプル 基板3	サンプル 基板4	サンプル 基板5	対照1
1,000 時間	—	—	—	—	—	++
2,000 時間	—	+	—	—	—	+++
3,000 時間	—	+	+	—	+	+++

## 【0050】

## 【実施例3】

97mm×97mm厚さ4mmの白色内装タイル（ダントー(株)製）を準備し、予め500℃で仮焼して表面の有機分を除去し、除去後タイルにアモルファス型の過酸化チタンを含有する実施例1-1ないし1-5の水液を0.4g/100cm<sup>2</sup>の塗布量でそれぞれスプレー塗布した。塗布後80℃で15分間加熱乾燥し、それぞれに、市販の赤インク（パイロット社製）を純水で20倍に希釈した有機染料水溶液を0.2g/100cm<sup>2</sup>の塗布量で均一に塗布して常温にて乾燥して、実施例3-1ないし3-5の構造体を作製した。これらの各構造体をサンプル基板6ないし10とした。なお、比較対照用に実施例3と同一のタイルを用意し、これを500℃で仮焼して表面の有機分を除去し、実施例3と同様に有機染料水溶液を塗付して常温にて乾燥して対照基板2とした。

## 【0051】

## 【実施例3'】

実施例3と同じ白色内装タイルを準備し、塗布する水液をアナターゼ型の過酸化チタンを含有する実施例1'-1ないし1'-5の水液とした点を除き、実施例3と同様に処理して実施例3'-1ないし3'-5の構造体を作製した。これらの各構造体をサンプル基板6'ないし10'とした。

なお、比較対照用に実施例3の場合と同様に対照基板2'を用意した。それは金属がドーピングされていないアナターゼ型の過酸化チタンを含有する水液を用いた点を除き実施例3'と同様に調製した。

## 【0052】

## 【評価試験2】

各サンプル基板6～10及び対照基板2、並びに各サンプル基板6'～10'及び対照基板2'を、ブラックライト15W（ナショナル社製）の下に10cmの間隔をとって置き、155時間照射し、紫外線（400nm以下）による退色評価を行った（紫外線強度360nm、1200 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ）。

さらに、サンプル基板6、7及び対照基板2については、九州において、直射日光を5時間照射して同様の評価を行った。

#### 【0053】

（評価方法及び評価結果）

色彩計（ミノルタ社製：CR-200）を使用して、有機染料の退色を評価する。その評価は照射前後の色差を測定して、それぞれの基板の色残存率を測定しグラフ化した。その測定結果については、サンプル基板6ないし10及び対照基板2に関し図5に図示した。

#### 【0054】

その結果によれば、サンプル基板6＞サンプル基板10＞サンプル基板9＞サンプル基板7＞サンプル基板8の順に低くなることがわかる。さらに、太陽光のもとでの試験結果も同様の傾向にあることがわかった。

また、サンプル基板6'ないし10'及び対照基板2'の測定結果は、図6に図示しており、その結果によれば、アナターゼ型の過酸化チタンを含有する水液を使用した場合にも、アモルファス型の水液を使用した場合と同様の傾向を示しており、劣化防止性能が優れていることがわかる。

#### 【0055】

##### 〔実施例4〕

97mm×97mm厚さ4mmの白色内装タイルを使用して、評価試験サンプル用に本発明の各種構造体を作製した。

##### 〔実施例4-1〕

97mm×97mm厚さ4mmの白色内装タイル（ダントー（株）製）を準備し、予め500℃で仮焼して表面の有機分を除去し、除去後タイルに1層目に実施例1-1の水液を0.2g/100 $\text{cm}^2$ の塗布量で、2層目に実施例1-2の水液を0.2g/100 $\text{cm}^2$ の塗布量で、それぞれスプレー塗布した。塗布後

常温乾燥し市販赤インク（パイロット社製）を純水で20倍に希釈した有機染料水溶液を $0.2\text{ g}/100\text{ cm}^2$ の塗布量で均一に塗布して常温にて乾燥させ、実施例4-1の構造体を作製した。これをサンプル基板11とした。

#### 【0056】

##### [実施例4-2]

実施例4-1の構造体、すなわちサンプル基板11の1層目と、2層目とを逆転して水液を塗布し、その後実施例4-1と同様に有機染料水溶液を均一に塗布して常温にて乾燥させ、実施例4-2の構造体を作製した。これをサンプル基板12とした。

#### 【0057】

##### [実施例4-3]

実施例4-1と同様のタイル及び作製手順で、実施例1-1の水液50gと、実施例1-4の水液50gとを混合して、タイルに $0.4\text{ g}/100\text{ cm}^2$ の塗布量でプレー塗布した。塗布後常温乾燥し、これに実施例4-1と同様に有機染料水溶液を塗布して実施例4-3の構造体を作製した。これをサンプル基板13とした。

#### 【0058】

##### [実施例4-4]

実施例4-1と同様のタイル及び作製手順で、実施例1-1の水液50gと、実施例1-4の水液50gとを混合した水液100gに、実施例4-1と同一の有機染料水溶液を10%混合して $0.4\text{ g}/100\text{ cm}^2$ の塗布量で塗布し常温乾燥させて実施例4-4の構造体を作製した。これをサンプル基板14とした。

#### 【0059】

##### [実施例4-5]

実施例4-1と同様のタイル及び作製手順で、実施例1-1の水液50gに、実施例4-1と同様の有機染料水溶液を10%混合して $0.4\text{ g}/100\text{ cm}^2$ の塗布量で塗布し常温乾燥させて実施例4-5の構造体を作製した。これをサンプル基板15とした。

#### 【0060】

## [実施例 4-6]

実施例 1-4 の水液で、実施例 4-5 の構造体と同様の作製方法で実施例 4-6 の構造体を作製した。これをサンプル基板 16 とした。

## 【0061】

## [対照基板 3]

実施例 4-1 と同一のタイルを用意し、これを 500℃ で仮焼して表面の有機分を除去し、 $2\text{ g}/100\text{ cm}^2$  の有機染料水溶液を塗布して常温にて乾燥して対照基板 3 とした。

## 【0062】

## [評価試験 3]

各サンプル基板 11~16 及び対照基板 3 を、ブラックライト 15W (ナショナル社製) の下に 10 cm の間隔をとって置き、155 時間照射し、紫外線 (400 nm 以下) による退色評価を行った (紫外線強度  $360\text{ nm}$ 、 $1200\text{ }\mu\text{m}/\text{cm}^2$ )。

## 【0063】

## (評価方法及び評価結果)

色彩計 (ミノルタ社製: CR-200) を使用して、有機染料の退色を評価する。その評価は照射前後の色差を測定して評価した。結果は図 6 に示すとおりである。

## 【0064】

その結果によれば、サンプル 11~16 は、全て対照基板に比べて赤色の退色率が低く、退色防止効果があることがわかる。また、その順序は、サンプル基板 11 > サンプル基板 12 > サンプル基板 13 > サンプル基板 14 > サンプル基板 15 > サンプル基板 16 > 対照基板 3 となり、実施例 4 の構造体ではサンプル基板の退色効果は対照基板の 2 倍以上であることがわかった。

また、太陽光の下でも同様の傾向があることがわかった。

## 【0065】

## [実施例 5]

以下のとおり 2 種の構造体を作製した。

## [実施例 5-1]

実施例 3 と同じタイルを準備し、予め 500℃ で仮焼して表面の有機分を除去し、除去後タイルに 1 層目に有機顔料（ポリアゾ顔料：PC-IT1070）：住化カラー（株）社製）を 0.2 g / 100 cm<sup>2</sup> の塗布量で塗布乾燥させ、2 層目に実施例 1-4 の水液を 0.2 g / 100 cm<sup>2</sup> の塗布量で塗布乾燥させ、更に 3 層目に 1-1 の水液を 0.2 g / 100 cm<sup>2</sup> の塗布量で塗布乾燥させ、乾燥後 100℃ で 15 分間加熱して実施例 5-1 の構造体、すなわちサンプル基板 17 を作製した。

## 【0066】

## [実施例 5-2]

実施例 3 と同じタイルを準備し、予め 500℃ で仮焼して表面の有機分を除去し、除去後タイルに 1 層目に、実施例 1-1 の水液と、実施例 1-4 の水液とを 1 : 1 の比率で混合した水液を 0.2 g / 100 cm<sup>2</sup> の塗布量で塗布乾燥させ、  
2 層目に有機顔料（ポリアゾ顔料：PC-IT1070）：住化カラー（株）社製）を 0.2 g / 100 cm<sup>2</sup> の塗布量で塗布乾燥させ、乾燥後 100℃ で 15 分間加熱して実施例 5-2 の構造体、すなわちサンプル基板 18 を作製した。

## 【0067】

## [評価試験 4]

（評価方法及び評価結果）

この有機顔料を使用した評価試験でも、評価試験 3 と同様の評価を行ったところ、有機染料を使用した場合と同様の性能が発現した。

## 【0068】

## [実施例 6]

評価試験 1 で作製したサンプル基板 1 ~ 5 及び対照基板 1 の上に、アナターゼ型過酸化チタン水分散液（サスティナブル・テクノロジー（株）製 B50）を 0.4 g / 100 cm<sup>2</sup> の塗布量でそれぞれスプレー塗布した。塗布後 150℃ で 15 分加熱乾燥して実施例 6-1 ないし 6-5 の構造体、及び対照基板 4 を作製した。これらの各構造体をサンプル基板 17 ないし 21 とした。

## 【0069】

## 〔評価試験5〕

## (評価方法)

この評価試験では、評価試験1同様の評価を実施した。

## (評価基準)

樹脂基板表面に光触媒機能が直接影響を及ぼすと基板表面は酸化分解によって剥離又は白濁するので、その変化（ブロック効果）を目視で評価した。

+++ ：白濁及び剥離が見られる

++ ：白濁が激しい

+

：やや白濁

-

：変化せず

## 【0070】

## (評価結果)

樹脂基板表面への光触媒機能のブロック効果については、表2に示す。その結果によれば、サンプル17, 20>サンプル基板21>サンプル基板18, 19の順に低くなることがわかる。樹脂基板の上に直接アナターゼ型酸化チタン被膜を形成した対照基板4には、全くブロック性能はなかった。

## 【0071】

【表2】

	サンプル 基板 17	サンプル 基板 18	サンプル 基板 19	サンプル 基板 20	サンプル 基板 21	対照 4
1,000 時間	-	-	-	-	-	+++
2,000 時間	-	+	+	-	-	+++
3,000 時間	-	+	+	-	+	+++

## 【0072】

## 【発明の効果】

本発明におけるペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を含有する劣化防止性能に優れた水液においては、銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の化合物の少なくともいずれか1つを共存することを特徴とするものであり、この水



液を樹脂または有機染料等の有機材料に使用した場合には太陽光または電磁波発生装置発光等の紫外線または可視光線の有機化合物の分子結合を解離するエネルギーによって生ずる変色または退色等の性能劣化を回避できるのである。特に、該水液を使用して、有機染料または顔料の被膜に隣接して単独で被膜を形成、または有機染料もしくは顔料と共に被膜を形成することにより、塗料、印刷物、建材、繊維もしくは有機高分子樹脂製品等の退色又は変色による色化粧性の低下を回避することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の水液の製造方法の概要を示す図。

##### 【図 2】

劣化防止性能に優れた有機材料構造体の構造を示す図（有機材料基板表面に劣化防止性能に優れた膜形成及び該基体内部に劣化防止性能成分を分散した有機材料基板）

##### 【図 3】

有機染料又は顔料の劣化防止性能に優れた被膜を形成するための各種態様を示した図。

##### 【図 4】

光触媒性能被膜の存在下で、劣化防止性能に優れた、有機材料構造体及び有機材料被膜を有する構造体の各種態様を示す図。

##### 【図 5】

評価試験 2 の結果であるサンプル基板（サンプル基板 6 ないし 10 及び対照基板 2）の色残存率をグラフ化したもの。

##### 【図 6】

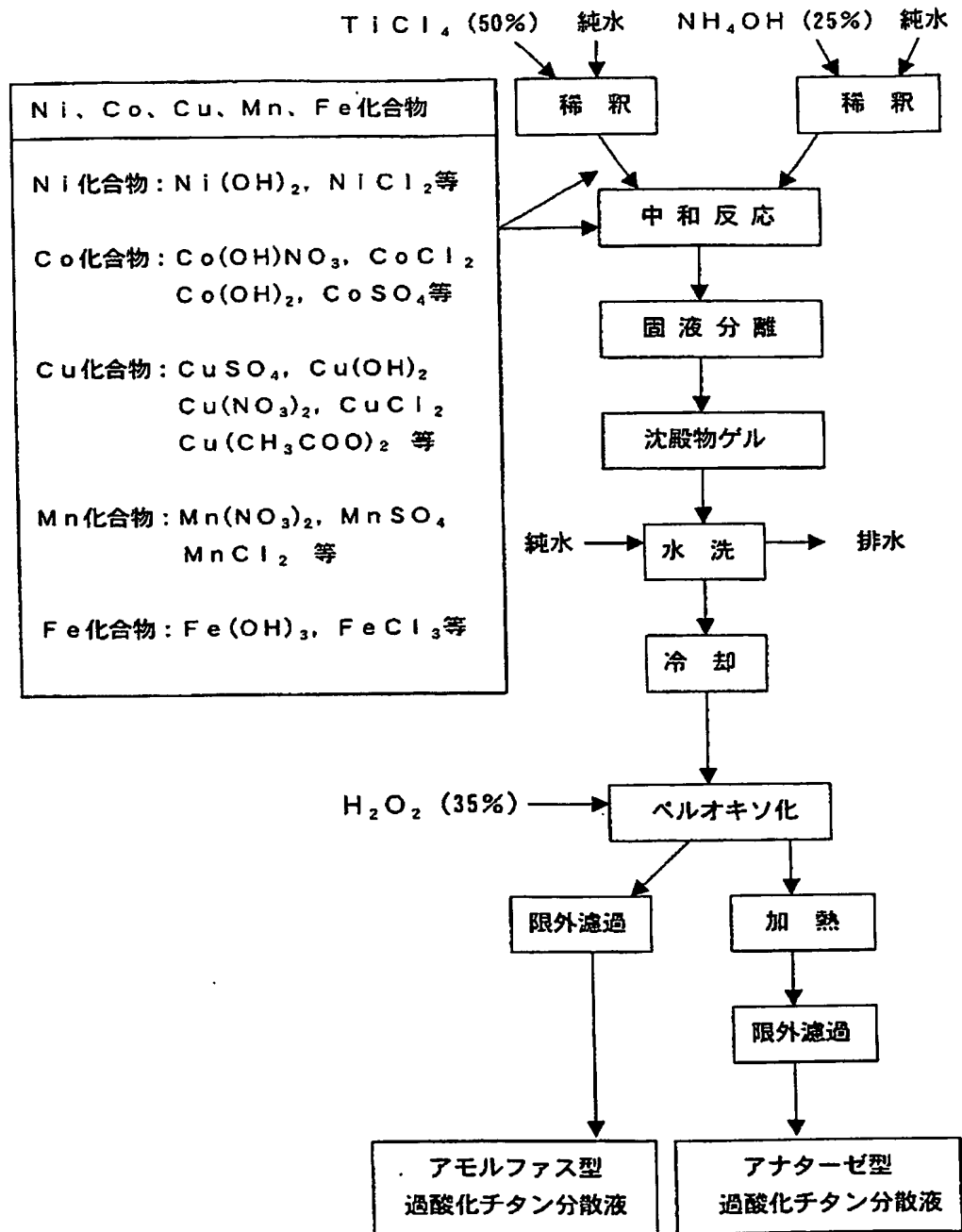
評価試験 2 の結果であるサンプル基板（サンプル基板 6' ないし 10' 及び対照基板 2'）の色残存率をグラフ化したもの。

##### 【図 7】

評価試験 3 の結果であるサンプル基板（サンプル基板 11 ないし 16 及び対照基板 3）の色残存率をグラフ化したもの。

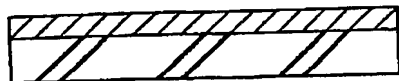
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

A



基板の上に積層

B



基板表面中に浸透

C



基板内混合

【図 3】

A

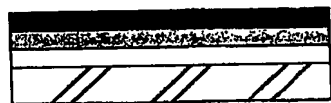


顔料・染料



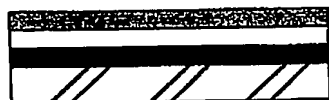
Mn、Cu、Ni、Feの化合物のうち、何れか 1 つがドーピングされたアモルファス型チタン酸化物を含有する被膜

B



Mn又はCuの化合物がドーピングされたアモルファス型チタン酸化物を含有する被膜（但し、2層コートでは同一金属化合物のドーピングの組み合わせはない）

C



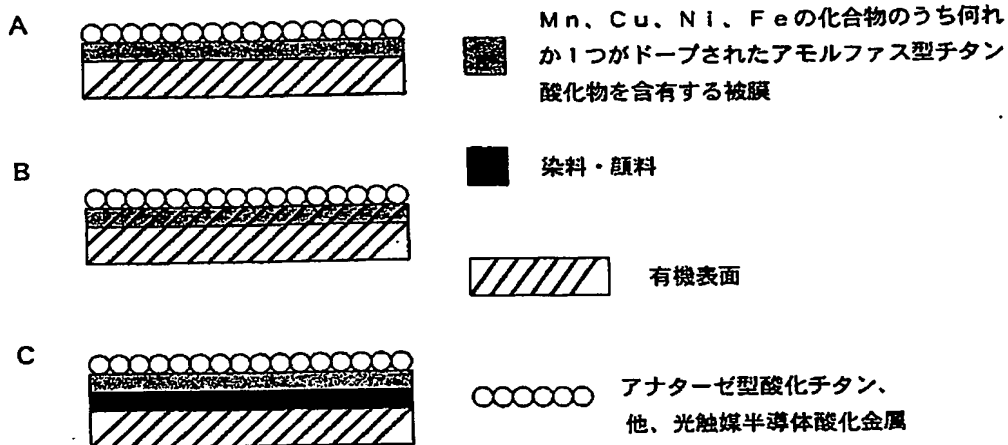
Mn化合物がドーピングされたアモルファス型チタン酸化物とCu化合物がドーピングされたアモルファス型チタン酸化物とを混合含有する被膜

D

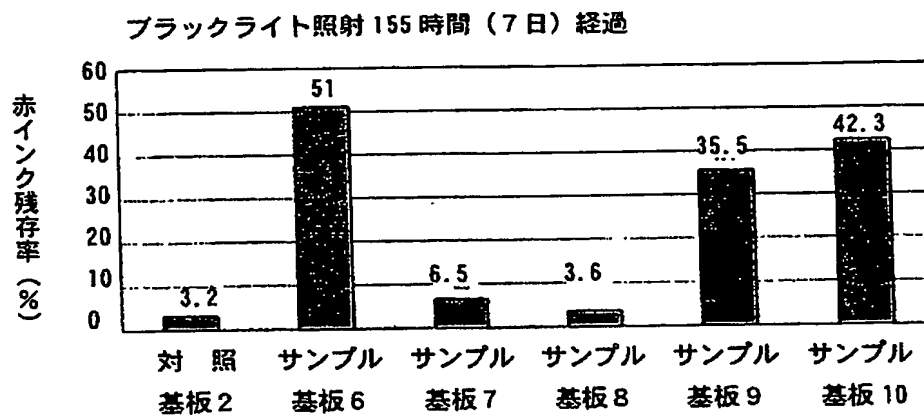


基板

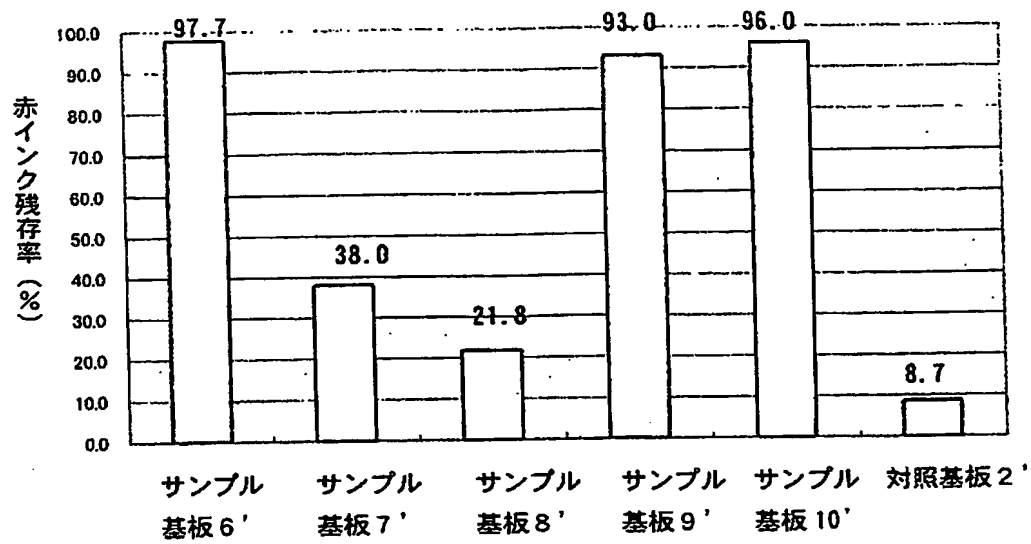
【図 4】



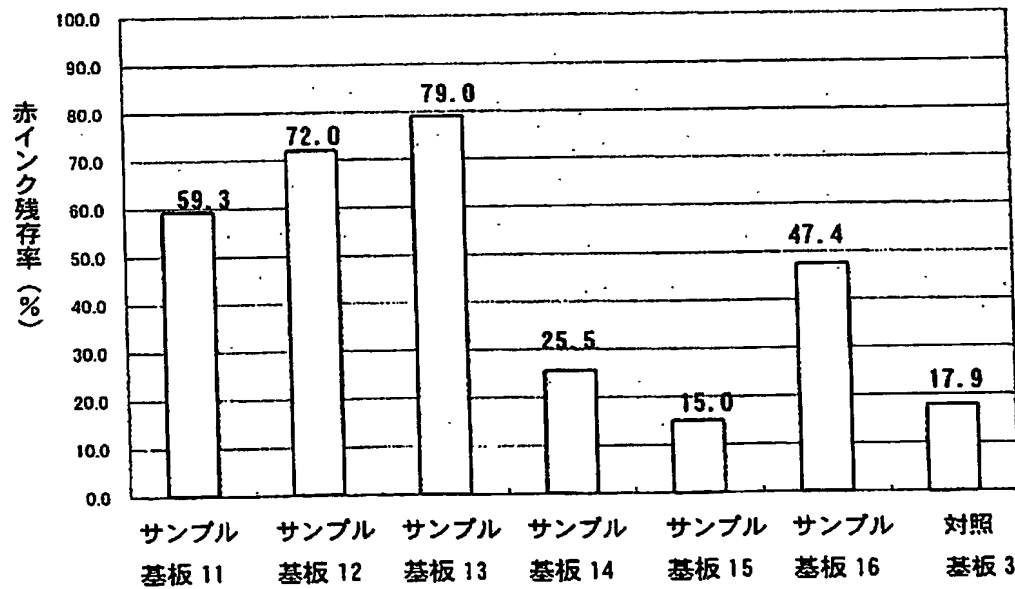
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂又は有機染料等の有機材料が太陽光等による変色又は退色を抑制又は低減させることができる劣化防止性能に優れた水液、及びそれにより形成された被膜を有する構造体又は該水液成分を分散した有機材料構造体、並びにそれらの製造方法の提供。

【解決手段】 銅、マンガン、ニッケル、コバルト又は鉄の金属化合物の少なくともいずれか1つが存在する状態で、4価チタンの塩溶液と塩基性溶液とを反応させてチタン及び該金属の水酸化物を形成し、その後チタンの水酸化物を酸化剤でペルオキシ化して、ペルオキシ基を有するチタン酸化物微細粒子を持つ劣化防止性能に優れた水液を製造し、これを使用して有機染料または顔料の被膜に隣接して単独で被膜を形成、または有機染料もしくは顔料と共に被膜を形成することにより、塗料、印刷物、建材、繊維もしくは有機高分子樹脂製品等の退色又は変色による色化粧性の低下を回避する

特願 2002-323831

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[501016054]

1. 変更年月日

2001年 1月12日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都渋谷区代々木五丁目38番6号 オリーブビル1階

氏 名

サスティナブル・テクノロジー株式会社